

**Eu 添加 GaN への Si 添加による Eu イオンの価数制御と
X 線吸収微細構造測定による評価**
**Effects of Si Codoping on Eu-Doped GaN
Studied by X-ray Absorption Fine Structure**

小泉 淳^a, 布川 拓未^a, 朱 婉新^a, 稲葉 智宏^a, 児島 貴徳^a,
東 慎太郎^b, 大淵 博宣^c, 本間 徹生^c, 藤原 康文^a

Atsushi Koizumi^a, Takumi Nunokawa^a, Wanxin Zhu^a, Tomohiro Inaba^a, Takanori Kojima^a,
Shintaro Higashi^b, Hironori Ofuchi^c, Tetsuo Honma^c, Yasufumi Fujiwara^a

^a大阪大学, ^b(株)高純度化学研究所, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aOsaka University, ^bKojundo Chemical Laboratory Co., Ltd., ^cJASRI

低温成長 Eu 添加 GaN(GaN:Eu)において、Si 共添加による Eu イオンの価数変化を X 線吸収端近傍構造(XANES)測定により調べた。Si 原料のモノメチルシラン(MMSi)流量の増加とともに、XANES スペクトルにおいて二価の Eu イオンを示すピーク強度の割合が増加した。この結果は、Si 添加量により二価の Eu イオンに制御できることを示唆しており、Eu イオンの価数による物性制御が期待できる。

キーワード： 希土類添加半導体、窒化ガリウム、ユウロピウム、価数、XAFS

背景と研究目的：

希土類元素である Eu を添加した GaN は、これまで実現が困難であった GaN 系材料を用いた赤色発光デバイスの作製を可能とし、同一材料による光の三原色発光が揃うことで、半導体微細加工技術を活かしたモノリシック型高精細 LED ディスプレイや LED 照明などへの応用が期待される材料である。添加されている希土類元素に着目すると、希土類元素は、蛍光体や磁石など、 $4f$ 電子に基づく物性を利用した希土類蛍光体や希土類磁石に用いられている。そのため、希土類元素を半導体へ添加することにより、半導体の電荷制御と希土類元素の持つ発光機能・磁気機能を融合した新機能の発現が考えられる。その応用として、例えば希薄磁性半導体は、半導体の電気的な性質と磁性材料の磁性を融合することで、超高速・超低消費電力デバイスを実現するための極めて重要な技術である。これまでの磁性元素を添加した希薄磁性半導体では、磁性元素として遷移元素であるマンガンやコバルトなどを添加し、磁性元素に局在したスピンと伝導電子が相互作用することで強磁性が生じることを基本原理としている。一方、磁性元素に希土類元素を用いた研究では、これまでに Gd イオンを添加した GaGdN において、室温にて強磁性が示されている[1]。一方で、Eu イオンの価数が二価の場合、三価の Gd イオンと同じ電子配置になることから、磁性を持つようになる。これらの知見から、三価の Gd と同じ電子配置を持つ二価の Eu イオンを含む GaEuN についても室温強磁性を示すことが期待され、新たな産業基盤技術となり得る。

これまでに Eu 添加 GaN による GaN 系赤色 LED の作製と、その実用化に向けて発光強度の高輝度化を進めてきた。現在、その発光出力は $93 \mu\text{W}$ と、当初と比較して 2 桁近く発光強度の増大を行ってきた[2][3]。本課題では、同様な Eu 添加技術を用いて、Eu イオンの価数を二価に制御することによって、希薄磁性半導体の基礎となる材料の開発を行う。前回の課題[4]では、成長温度と O 添加、Zn 添加に対して、二価の Eu イオンを示す XANES スペクトルのピーク強度を比較した。今回は、不純物添加の役割としてフェルミ準位の位置が重要であると考え、GaN 系で一般的に用いられる Si を添加することで、Eu イオンの価数制御を行うことを目標とした。Si 共添加による価数制御が可能となれば、Eu イオンを二価の状態でも効果的に添加できることになり、磁性を制御した希土類系希薄磁性半導体の基盤技術として利用できる。また、時間経過に対して Eu イオンの価数が変化するのかどうかについても検証した。

実験：

価数制御が、同時ドーピングの効果であるか、フェルミ準位の効果であるのかを調べるために、GaN 系において一般的に使用されるドーピング材料である Si を共添加した GaN:Eu を作製した。Si 共添加は、GaN の n 型ドーパントとなることから、Eu²⁺が形成されやすくなると考えられる。試料は、有機金属気相エピタキシャル成長装置を用いて作製した。サファイア基板上に低温 GaN バッファ層を成長し、続いて無添加 GaN バッファ層を 1.7 μm、さらに、Eu,Si 共添加 GaN(GaN:Eu,Si) 層を 300 nm 成長し、最後に無添加 GaN キャップ層を 30 nm 成長した。共添加した Si は、モノメチルシラン(MMSi)を原料に用いた。Eu 原料には、分子構造中に酸素を含まないビスノルマルプロピルテトラメチルシクロペンタジエニルユウロピウム(EuCp^{pm})を用いた。これまでの XAFS 測定の結果から、成長後の表面には Eu を含む析出物が形成されると、GaN に添加された Eu イオンのスペクトルが得られないことがわかっている[5]。そのため、成長後に塩酸で 10 分間の表面処理を実施し、Eu を含む析出物を取り除いた試料について XAFS 測定を行った。また、XAFS 測定を行い、Eu を含む析出物によるスペクトル形状であった場合は、塩酸エッチングを追加して行い、再度測定を行った。XAFS 測定は、BL14B2 にて Eu の L_{III} 吸収端に対して行い、19 素子 Ge 半導体検出器(19SSD)を用いて蛍光法により入射 X 線と試料面との角度が 3°の条件にて測定した。XAFS 解析には、XAS(X-ray absorption spectroscopy)データ処理・解析パッケージ Demeter[6]を用いた。Eu 濃度は、SIMS 測定により求めた Eu 濃度が既知の標準試料と蛍光 X 線強度を比較することで測定した。さらに時間経過に対する Eu イオンの価数変化を調べるため、前回の課題で測定した 700°C 成長した GaN:Eu についても再度測定を行った。

結果および考察：

Eu 濃度は、 $1.3 \sim 1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の範囲であり、試料毎のばらつき範囲内であった。時間経過に対する変化を調べるために、前回の XAFS 測定[4]において二価の Eu イオンを示すピークが観察された 700°C 成長した GaN:Eu について再度測定を行った。試料は、前回の測定(2015 年 5 月)から今回の測定(2015 年 9 月)まで、大気中で温度・湿度管理をしない状態で保管した。図 1 に前回および今回測定した XANES スペクトルを比較して示す。図 1 に示すように XANES スペクトルは、ほぼ一致した。このことから、GaN に取り込まれた二価の Eu イオンは、安定的に二価のままであることがわかった。

次に、XANES スペクトルの MMSi(N₂ 希釈 10 ppm)流量に対する依存性を図 2 に示す。前回の測定[4]における O 不純物共添加と同様に、MMSi 流量が多いほど、二価の Eu イオンの形成割合が増加していることがわかる。このことから、ドナーである Si を添加することで、フェルミ準位が伝導帯に近づいたことが二価の Eu イオンが形成されやすくなった原因と考えられる。

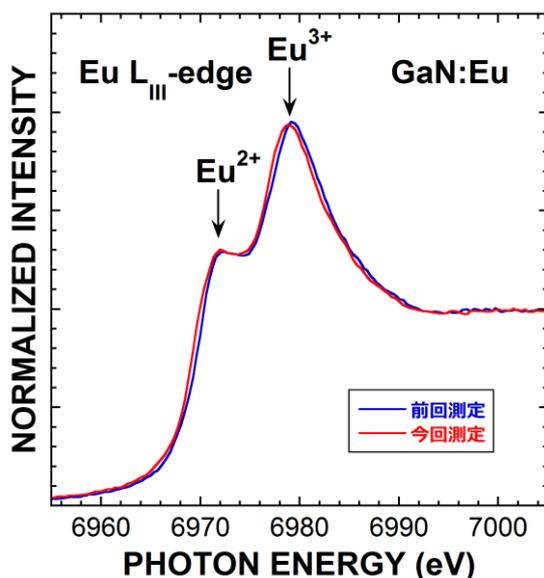


図 1. GaN:Eu における XANES スペクトルの時間経過依存性

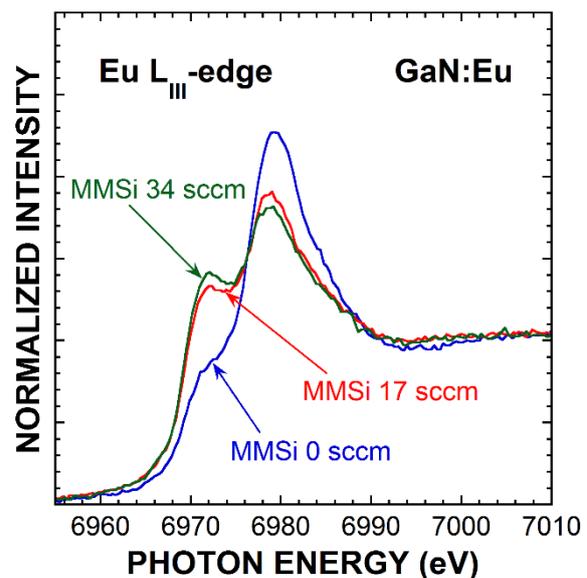


図 2. GaN:Eu における XANES スペクトルの MMSi 流量依存性

今後の課題：

Eu イオンの価数を不純物添加により制御できることが分かった。今後は、価数を制御した Eu イオンの磁性測定を行う。また、Eu 添加濃度を 1 桁程度増大させても同じように Si 共添加により価数制御できるのかを調べる。

参考文献：

- [1] N. Teraguchi et al., *Solid State Comm.*, **122**, 651 (2002).
- [2] A. Nishikawa et al., *Appl. Phys. Exp.*, **2**, 071004 (2009).
- [3] Y. Fujiwara, V. Dierolf, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 05FA13 (2014).
- [4] 小泉淳 他、平成 27 年度 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2015A), 2015A1716.
- [5] 藤原康文 他、SPring-8 利用研究成果集 Vol. 3, No. 1 B, 2013B1579.
- [6] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, **12**, 537 (2005).